

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-117393

(43)Date of publication of application : 22.04.2003

(51)Int.Cl.

B01J 23/63
B01D 53/94
B01J 23/56
F01N 3/10

(21)Application number : 2001-311576

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 09.10.2001

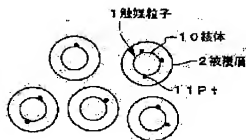
(72)Inventor : KANAZAWA TAKAAKI

(54) CATALYST FOR CLEANING EXHAUST GAS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a catalyst for cleaning exhaust gas which suppresses the movement of deposited noble metal particles, thereby, suppresses the particle growth and suppresses the deterioration of cleaning activity after duration.

SOLUTION: This catalyst for cleaning exhaust gas is composed of a catalyst particle 1 formed by at least depositing Pt on a core body 10 consisting of porous oxide and a cover layer 2 consisting of at least one kind of oxide or multiple oxide which is formed on the surface of the catalyst particle 1 and is selected from Al, Zr and Ce. At least one part of the surface of Pt deposited on the core body 10 is covered with the cover layer 2, therefore, the movement of Pt particles is suppressed even at high temperature and the aggregation of Pt particles by themselves and the particle growth are suppressed.



* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]A catalyst for emission gas purification characterized by comprising the following. A catalyst particle which supported Pt at least to a nuclide which consists of a porosity oxide.

An enveloping layer which consists at least of a kind of oxide or multiple oxide which is formed in the surface of this catalyst particle and chosen from aluminum, Zr, and Ce.

[Claim 2]The catalyst for emission gas purification according to claim 1 which said nuclide becomes from aluminum₂O₃-CeO₂-ZrO₂ compound oxide particles.

[Claim 3]The catalyst for emission gas purification according to claim 2 in which said nuclide contains PrO₂ further.

[Claim 4]The catalyst for emission gas purification according to claim 1 which consists of ZrO₂ with which said nuclide consisted of CeO₂-ZrO₂ compound oxide particles, and said enveloping layer supported Rh.

[Claim 5]The catalyst for emission gas purification according to claim 1 for which said nuclide forms 40 to 80% of the weight of the whole.

[Claim 6]The catalyst for emission gas purification according to claim 1 in which said enveloping layer is formed with a sol gel process or a coprecipitation method.

[Translation done.]

* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the catalyst for emission gas purification which was excellent in endurance in detail about the catalyst for emission gas purification which purifies the exhaust gas from the engine of a car, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art]The three way component catalyst which performs oxidation of CO and HC and reduction of NO_x simultaneously, and purifies exhaust gas as a catalyst for emission gas purification of a car conventionally is used. The coated layer which becomes a heat-resistant substrate which consists of cordierite etc. from gamma-alumina as such a three way component catalyst is formed, and the thing which made the coated layer support the precious metals, such as platinum (Pt) and rhodium (Rh), is known widely. [0003]By the way, since there is a tendency for the setting position of the catalyst for emission gas purification to be carried out directly under [near an engine] a manifold and emission temperature becomes high at the time of high speed operation, the case of the catalyst for emission gas purification where it is exposed to an elevated temperature has increased in recent years. However, in the conventional catalyst for emission gas purification, the heat deterioration of gamma-alumina advanced with hot exhaust gas, and in order that a catalytic activity point might decrease with the grain growth of the precious metals accompanying this, there was fault that catalyst performance deteriorated.

[0004]Then, the manufacturing method of the catalyst for emission gas purification which makes JP,4-122441,A support the precious metals using the alumina heat-treated beforehand for example is indicated. According to this manufacturing method, since alumina is already heat-treated, even if the acquired catalyst for emission gas purification is exposed to hot exhaust gas, heat deterioration hardly advances, but it can prevent the grain growth of the precious metals.

[0005]In recent years, in order to control the discharge of carbon dioxide, the lean burn engine which supplies the gaseous mixture of hyperoxia is in use. However, at a catalyst

for emission gas purification which was manufactured with the manufacturing method indicated by the above-mentioned gazette, it is under the lean atmosphere of hyperoxia. There was fault that the grain growth of the precious metals is remarkable when a not less than 800 °C elevated temperature acts, and catalyst performance fell.

[0006]For example, in the atmosphere with which oxygen coexists at an elevated temperature, Pt supported by the alumina surface serves as PtO₂, and diffusion and condensation are promoted by gaseous phase movement. Therefore, in the lean atmosphere or SUTOIKI atmosphere of hyperoxia, if exposed to an elevated temperature, grain growth will arise in Pt and catalyst performance will fall to it greatly due to the fall of surface area.

[0007]Then, an applicant for this patent is in a non-oxidizing atmosphere about the carrier which supported the precious metals so that JP,8-338897,A may see. The manufacturing method heat-treated above 800 °C is proposed. Since according to this manufacturing method a porous carrier sinters and fine pores contract, the precious metals currently supported are closely surrounded by a porous carrier. Therefore, since movement of the precious metals is regulated by the porous carrier even if an elevated temperature acts under lean atmosphere, the grain growth of the precious metals can be controlled.

[0008]By the way, since the oxygen density in exhaust gas is sharply changed according to an operating condition etc., in a three way component catalyst, oxidation and the purification activity of reduction may become unstable. Then, adding Seria (CeO₂) is performed to the coated layer. Seria stores oxygen under an oxidizing atmosphere, and has an oxygen storage capacity (henceforth OSC) which emits oxygen under reducing atmosphere, and the purification activity stable even if it changed the oxygen density in exhaust gas by this is acquired.

[0009]If used under a three way component catalyst including catalyst metal and Seria and the elevated temperature of 800 °C or more °C, it is said with the crystal growth of Seria that OSC falls easily. Then, in order to control the crystal growth of Seria and to maintain high OSC, a means to add zirconia (ZrO₂) to Seria is also developed (JP,63-116741,A, JP,3-131343,A). Making Seria and zirconia into a multiple oxide or a solid solution at least in a part is indicated by JP,63-116741,A. Thus, heat resistance improves by adding zirconia and OSC after durability improves.

[0010]The art using the Ce-Zr multiple oxide prepared from the metal alkoxide is indicated by JP,8-215569,A. Since Ce and Zr are composite-ized with an atom or a molecular level and it becomes a solid solution compared with the Ce-Zr multiple oxide in which the Ce-Zr multiple oxide prepared by the sol gel process from the metal alkoxide was prepared from the nitrate, heat resistance improves and high OSC is secured from the first stage until after durability.

[0011]Furthermore, the catalyst for emission gas purification which made the aluminum-Ce-Zr multiple oxide the carrier is indicated by JP,10-202102,A. According to this catalyst for

emission gas purification, since Ce and Zr are arranged in aluminum₂O₃ at high distribution, OSC of CeO₂ can be pulled out efficiently. It is since Ce and Zr are dissolving to aluminum₂O₃. The heat resistance of aluminum₂O₃ improves and the heat resistance of the whole multiple oxide improves.

[0012]And aluminum, and Ce and Zr are uniformly mixed with an atom or a molecular level, a small primary particle is constituted from a catalyst for emission gas purification indicated by JP,10-202102,A, and each particle almost serves as a multiple oxide or a solid solution on the whole. For this reason, this catalyst for emission gas purification maintains OSC stable from initial use to until after the durability in high temperature.

[0013]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]However, emission temperature rises remarkably with improvement in an engine performance in recent years, and the increase in high speed operation, and the temperature of the catalyst for emission gas purification at the time of use is also rising further compared with the former. Therefore, even if it is the catalyst for emission gas purification manufactured by JP,8-338897,A with the manufacturing method of the statement, it is under the lean atmosphere of hyperoxia. When the elevated temperature over 800 °C carried out permanent effect, it became clear to the precious metals that grain growth arises. The precious-metals particles currently supported out of fine pores are not fixed to a carrier physically and chemically, but this is considered to be because it to be able to move freely.

[0014]Also in the catalyst which supported the precious metals to the multiple oxide support containing CeO₂, there is a problem that OSC falls in connection with the grain growth of the precious metals, and purification activity falls.

[0015]It aims at controlling grain growth by this invention being made in view of such a situation, and controlling movement of the precious-metals particles currently supported, and controlling the purification activity fall after durability.

[0016]

[Means for Solving the Problem]The feature of a catalyst for emission gas purification of this invention which solves an aforementioned problem is in a catalyst particle which supported Pt at least to a nuclide which consists of a porosity oxide, an enveloping layer which consists at least of a kind of oxide or multiple oxide which is formed in the surface of a catalyst particle and chosen from aluminum, Zr, and Ce, and a thing, ** and others.

[0017]As for a nuclide, consisting of aluminum₂O₃-CeO₂-ZrO₂ compound oxide particles is preferred, and it is still more desirable to include PrO₂ further.

[0018]A nuclide consists of CeO₂-ZrO₂ compound oxide particles, and, as for an enveloping layer, it is also preferred to consider it as a catalyst which consists of ZrO₂ which supported Rh.

[0019]As for a nuclide, it is desirable to form 40 to 80% of the weight of the whole, and, as for an enveloping layer, it is still more desirable to form with a sol gel process or a coprecipitation method.

[0020]

[Embodiment of the Invention]The enveloping layer which consists at least of a kind of oxide or multiple oxide chosen from aluminum, Zr, and Ce is formed in the surface of the catalyst particle which supported Pt with the catalyst for emission gas purification of this invention at least to the nuclide which consists of a porosity oxide. that is, it is supported by the nuclide -- at least, a part of the surface is covered by the enveloping layer at least, or, as for Pt, the wall of the enveloping layer is formed in the circumference of Pt particles. Therefore, it is controlled that Pt particles move at the time of an elevated temperature, and it is controlled that Pt particles condense and carry out grain growth. Therefore, under the lean atmosphere of hyperoxia Since Pt maintains a high dispersion state and the active spot exists mostly even if the elevated temperature over 800 °C carries out permanent effect, the purification activity fall of the catalyst for emission gas purification of this invention is controlled.

[0021]Although various porosity oxides, such as aluminum₂O₃, ZrO₂, CeO₂, TiO₂, and SiO₂, can be used as a nuclide which consists of a porosity oxide, It is desirable to consider it as the nuclide which consists of CeO₂-ZrO₂ compound oxide particles, or the nuclide which consists of aluminum₂O₃-CeO₂-ZrO₂ compound oxide particles. By considering it as the nuclide which consists of CeO₂-ZrO₂ compound oxide particles, the heat resistance of CeO₂ improves and the grain growth depressor effect and OSC even with after [jointly high] durability of Pt are revealed. In order to obtain high OSC, it is desirable to approach with CeO₂ and to support Pt, but it is attained by making such compound oxide particles into a nuclide.

[0022]As for this CeO₂-ZrO₂ multiple oxide, it is desirable that it is especially a solid solution. this solid solution -- atomic ratio the range of $0.3 \leq \text{Zr}/(\text{Ce}+\text{Zr}) \leq 0.8$ is preferred - especially the range of $0.4 \leq \text{Zr}/(\text{Ce}+\text{Zr}) \leq 0.6$ is preferred. If the content of Zr becomes less than 30 mol %, the operation which forms the skeleton of Zr in the crystal of a solid solution becomes weaker, since it becomes difficult to maintain the cubic of fluorite structure by desorption of oxygen, it will become impossible to be desorbed from oxygen and OSC will fall.

[0023]Since Ce and Zr are arranged in aluminum₂O₃ in the aluminum₂O₃-CeO₂-ZrO₂ multiple oxide at high distribution, OSC of CeO₂ can be pulled out efficiently. And since Ce and Zr are dissolving to aluminum₂O₃, the heat resistance of aluminum₂O₃ improves, and the heat resistance of the whole multiple oxide improves. Therefore, the grain growth depressor effect and OSC even with after [jointly high] durability of Pt are revealed.

[0024]And aluminum, and Ce and Zr are uniformly mixed with an atom or a molecular level, a small primary particle is constituted from an aluminum₂O₃-CeO₂-ZrO₂ multiple oxide, and each particle almost serves as a multiple oxide or a solid solution on the whole. For this reason, the catalyst for emission gas purification of this invention maintains OSC stable from initial use to until after the durability in high temperature.

[0025]As for the nuclide which consists of a porosity oxide particle, it is desirable to constitute from aluminum₂O₃-CeO₂-ZrO₂-PrO₂ compound oxide particles which contained PrO₂ further. thereby, heat resistance improves further -- the endurance of OSC improves further. Thus, although the reason whose heat resistance improves is unknown, Pr atom which is the same lanthanoids as Ce exists among Ce atoms in a solid solution, and it is presumed that it will be because condensation of Ce atoms at the time of an elevated temperature is controlled by this.

[0026]As for an aluminum₂O₃-CeO₂-ZrO₂-PrO₂ multiple oxide, it is desirable to include the CeO₂-ZrO₂ solid solution at least. By including a CeO₂-ZrO₂ solid solution, since it becomes difficult to produce the phase separation of a multiple oxide, the endurance in a hot oxidizing atmosphere improves further. This CeO₂-ZrO₂ solid solution is an atomic ratio. The range of $0.3 \leq \text{Zr}/(\text{Ce}+\text{Zr}) \leq 0.8$ is preferred, and especially the range of $0.4 \leq \text{Zr}/(\text{Ce}+\text{Zr}) \leq 0.6$ is preferred. If the content of Zr becomes less than 30 mol %, the operation which forms the skeleton of Zr in the crystal of a solid solution becomes weaker, since it becomes difficult to maintain the cubic of fluorite structure by desorption of oxygen, it will become impossible to be desorbed from oxygen and OSC will fall.

[0027]As for the metal composition of an aluminum₂O₃-CeO₂-ZrO₂-PrO₂ multiple oxide, it is desirable that it is in the range of $\text{Ce}/\text{Zr}=3/1 - 1/3$, $\text{aluminum}/(\text{Ce}+\text{Zr})=2-10$, and $\text{Ce}/\text{Pr}=3/1 - 20/1$ by an atomic ratio.

[0028]Since it is based on valence change of trivalent [of Ce], and tetravalence, if the occlusion and discharge ability of oxygen have Ce/Zr smaller than one third, when the absolute magnitude of Ce runs short, it will run short of the absolute magnitude of OSC, and will also tend to produce degradation. If Ce/Zr becomes larger than 3/1, the effect which the stabilization effect of Ce by Zr is insufficient, and controls the fall of OSC after durability will not be acquired.

[0029]If aluminum/(Ce+Zr) is smaller than two, since the absolute magnitude of aluminum runs short, reservation of the specific surface area after durability will become difficult, and the fall of the supported activity according to the grain growth of Pt at least will become large. If aluminum/(Ce+Zr) exceeds 10, since the absolute magnitude of Ce runs short, the absolute magnitude of OSC will run short and activity will fall.

[0030]And since the absolute magnitude of Pr runs short if the absolute magnitude of OSC runs short and it becomes larger than 20, since the absolute magnitude of Ce runs short if Ce/Pr is smaller than three, endurance will fall.

[0031]As for an aluminum₂O₃-CeO₂-ZrO₂-PrO₂ multiple oxide, it is desirable to comprise an aggregated particle which the detailed primary particle condensed. If the particle diameter of a primary particle is detailed, it is [a certain forge fire] desirable, but primary particle diameter. It is preferred that 100A or less and a BET specific surface area are more than 30-m²/g. Primary particle diameter. It exceeds 100 A, and the grain growth of the compound oxide particles [be / a BET specific surface area / less than 30 m²/g] at the time of an elevated temperature becomes remarkable, and the absolute magnitude of OSC falls. Therefore, since the time put to the lean atmosphere of hyperoxia becomes long and the fall of activity arises with the grain growth of catalyst metal, etc., it is not desirable.

[0032]an aluminum₂O₃-CeO₂-ZrO₂-PrO₂ multiple oxide -- beforehand -- Heat-treating above 500 °C is also preferred. Thereby, the fall of OSC after durability can be controlled further. minimum of the temperature of heat treatment there are few effects which control the fall of OSC by the crystal growth after durability in having determined it as 500 °C and less than 500 °C -- for example, -- It is because heat treatment will take a long time if it is about 400 °C. On the other hand, as for the maximum of the temperature of heat treatment, it is preferred that it is 1200 °C. the grain growth over 1200 °C is remarkable -- the absolute magnitude of OSC will fall.

[0033]an aluminum₂O₃-CeO₂-ZrO₂-PrO₂ multiple oxide -- further -- metal, such as La, Ba, and Fe, -- addition or composite-izing -- or it can also dissolution-ize. These metal may carry out addition mixing as an independent oxide at an aluminum₂O₃-CeO₂-ZrO₂-PrO₂ multiple oxide, and, It can add as a solution at the time of preparation of an aluminum₂O₃-CeO₂-ZrO₂-PrO₂ multiple oxide, and is also one ingredient of a multiple oxide.

[0034]As for an aluminum₂O₃-CeO₂-ZrO₂-PrO₂ multiple oxide, it is desirable to prepare with an alkoxide process or a coprecipitation method. By preparing with an alkoxide process or a coprecipitation method, the multiple oxide which can prepare the multiple oxide which consists of a uniform and detailed primary particle, and contains a CeO₂-ZrO₂ solid solution can be prepared easily.

[0035]In an alkoxide process, an aluminum₂O₃-CeO₂-ZrO₂-PrO₂ multiple oxide can be prepared by mixing all the metal alkoxides of aluminum, Ce, Zr, and Pr, for example, and calcinating after hydrolysis. moreover -- not using all of aluminum, Ce, Zr, and Pr as a metal alkoxide -- °C -- the -- if a kind is used as a metal alkoxide at least, the remaining metal can also be used as solutions, such as a nitrate and an acetyl acetate salt.

[0036]As this metal alkoxide, although any may be sufficient as a methoxide, ethoxide, butoxide, etc., what has the high solubility to alcohol which is a solvent is preferred. Arbitrary things can be used also about alcohol which is a solvent.

[0037]In a coprecipitation method, water-soluble salts, such as a nitrate of all the metal of

aluminum, Ce, Zr, and Pr, are mixed, for example, An aluminum₂O₃-CeO₂-ZrO₂-PrO₂ multiple oxide can be prepared by making it coprecipitate as hydroxide with an ammonia solution etc., and calcinating it. moreover -- not using all of aluminum, Ce, Zr, and Pr as a water-soluble salt -- ** -- the -- if a kind is used as a water-soluble salt at least, the remaining metal can also be used as solids, such as metal powder or oxide powder.

[0038]The precious metals supported by the above-mentioned nuclide should just contain Pt at least, and can also support the precious metals, such as Rh, Pd, and Ir, with Pt. By supporting Pt at least to this nuclide, the speed of OSC improves and activity improves further. It is preferred especially to support both Pt and Rh. If it does in this way, the grain growth of Pt can be further controlled by partial dissolution of Pt and Rh. The holding amount in particular of the precious metals supported by the above-mentioned nuclide is not restricted, but the former is the same as that of a catalyst. It is preferred to consider it as 0.1 to 20% of the weight of the range.

[0039]In order to support Pt to a nuclide at least, the supporting methods used conventionally, such as the adsorption supporting method and the evaporating method, can be used.

[0040]An enveloping layer comprises at least a kind of oxide or multiple oxide chosen from aluminum, Zr, and Ce. Although an enveloping layer may be constituted from a kind of independent oxide chosen from aluminum₂O₃, ZrO₂, and CeO₂, It is desirable to form from a CeO₂-ZrO₂ multiple oxide or an aluminum₂O₃-CeO₂-ZrO₂ multiple oxide like the reason mentioned above. It is more desirable to include PrO₂ in an aluminum₂O₃-CeO₂-ZrO₂ multiple oxide further for the same reason.

[0041]The precious metals can also be supported in an enveloping layer. For example, when an enveloping layer is formed from ZrO₂, it is desirable to support Rh to an enveloping layer. Thereby, the activity of 3 yuan improves further. Since Rh does not dissolve to ZrO₂, it does not have the fall of activity, either. In this case, it is preferred to consider it as the holding amount of Rh and about 0.1 to 10 % of the weight.

[0042]In the catalyst for emission gas purification of this invention, a nuclide occupies 40 to 80% of the weight of the whole, and, as for an enveloping layer, it is desirable to use 20 to 60% of the weight of the whole. An enveloping layer becomes it thick that a nuclide is 40 or less % of the weight of the whole too much, and it is thought that the activity of Pt currently supported by the nuclide falls. If a nuclide exceeds 80% of the weight of the whole, an enveloping layer will become thin and it will be considered that it grain-growth-makes easy to move Pt currently supported by the nuclide, and the purification activity after durability will fall.

[0043]In order to form an enveloping layer, it is desirable to carry out with a sol gel process or a sedimentation method. A uniform enveloping layer can be formed by this and the grain growth of Pt currently supported by the nuclide can be controlled well.

[0044]The catalyst for emission gas purification of above-mentioned this invention can be used for the emission gas purification of a car as an oxidation catalyst, a three way component catalyst, etc. When the shape can be made to be the same as usual, such as a pellet type or honeycomb shape, and it considers it as the monolithic catalyst of honeycomb shape, What is necessary is just to form a coated layer from the powder which is an aggregate of the particles which become the honeycomb substrate formed from heat-resistant ceramics or a metal from the nuclide which supported Pt at least, and an enveloping layer.

[0045]

[Example]Hereafter, an example and a comparative example explain this invention concretely.

[0046](Example 1) It heated at 80 °C first, dissolving and agitating the oxyzirconium nitrate of the specified quantity, and the nitric acid praseodymium of the specified quantity in water. The aluminum isopropoxide of the specified quantity was added there, nitric acid of the specified quantity was added further, churning was continued, the specified quantity of the solution which dissolved the cerium nitrate into ethylene glycol beforehand was added, and churning was continued at 80 °C for 48 hours.

[0047]The obtained sol is dried by a rotary evaporator and it is among a vacuum further. At 110 °C It calcinated for 2 hours at 500 °C after carrying out vacuum drying for 100 hours, and aluminum₂O₃-CeO₂-ZrO₂-PrO₂ multiple oxide powder was formed.

[0048]The composition ratio of aluminum of this aluminum₂O₃-CeO₂-ZrO₂-PrO₂ multiple oxide powder, Ce, Zr, and Pr is aluminum:Ce:Zr:Pr=4:1:1 at an atomic ratio. : It is 0.1. The mean particle diameter is 3 micrometers.

[0049]This multiple oxide powder 100 g was impregnated with the specified quantity of the dinitrodiammine platinum solution of prescribed concentration, it evaporated to dryness, and Pt was supported. Holding amount of Pt It is 1.5g. Rh was similarly supported using the nitric acid rhodium solution of prescribed concentration. Holding amount of Rh It is 0.3g. In this way, precious-metals support multiple oxide powder was prepared.

[0050]Next, 34 g of oxyzirconium nitrates as a zirconia precursor were put in and agitated in 1 l. of distilled water under an 85 °C rotary flow, and the above-mentioned precious-metals support multiple oxide powder 100g was thrown in there. It is aluminum TORIISO propoxide as an alumina precursor continuously. It is ethylene glycol about the cerium nitrate 55g as a ceria precursor after supplying 240 g and putting in 7 cc of nitric acid further. The solution which dissolved in 120 cc was mixed.

[0051]It agitates in this state for 5 hours, vacuum drying is carried out by a rotating evaporator after that, and it is a pan. It calcinated at 500 °C for 2 hours. The enveloping layer which makes a nuclide precious-metals support compound oxide particles by this, and becomes the nuclide from an aluminum₂O₃-CeO₂-ZrO₂ multiple oxide is in total. The

catalyst powder formed 100g was obtained.

[0052]Like and the catalyst particle 1 by which the nuclide 10 which consists of aluminum₂O₃-CeO₂-ZrO₂-PrO₂ compound oxide particles comes to support Pt11 which show drawing 1 the sectional view where this catalyst powder is typical, It comprises the enveloping layer 2 which covers the surface of the catalyst particle 1 and consists of an aluminum₂O₃-CeO₂-ZrO₂ multiple oxide.

[0053]in this way, the obtained catalyst powder – a law – it ground to 0.5 to 1.5 mm after fabricating by a method, and the pellet catalyst was prepared, respectively.

[0054](Example 2) Precious-metals support multiple oxide powder prepared in Example 1 140g was used, and except having formed 60g of enveloping layers in total, catalyst powder was prepared like Example 1 and it was similarly considered as the pellet catalyst.

[0055](Example 3) Precious-metals support multiple oxide powder prepared in Example 1 180g was used, and except having formed 20g of enveloping layers in total, catalyst powder was prepared like Example 1 and it was similarly considered as the pellet catalyst.

[0056](Example 4) Using the precious-metals support multiple oxide powder prepared in Example 1 60g, except having formed 140g of enveloping layers in total, catalyst powder was prepared like Example 1 and it was similarly considered as the pellet catalyst.

[0057](Comparative example 1) Multiple oxide powder prepared in Example 1 Precious-metals support multiple oxide powder was prepared like Example 1 to 200 g except having supported Pt 1.5g and Rh 0.3g. And this precious-metals support multiple oxide powder was used as catalyst powder, and the pellet catalyst was prepared like Example 1 using this catalyst powder.

[0058](Comparative example 2) Precious-metals support multiple oxide powder prepared in Example 1 100 g and multiple oxide powder prepared in Example 1 100 g was mixed, it was considered as catalyst powder, and the pellet catalyst was prepared like Example 1 using this catalyst powder.

[0059]<An examination and evaluation> An endurance test device is filled up with the acquired pellet catalyst, respectively, The durability test which heats the oxidizing atmosphere which contains O₂ 5% further under N₂ gas atmosphere containing 10% of H₂O, and the reducing atmosphere which contains CO 2% at 1100 °C for 5 hours under the atmosphere repeated for 1 minute at a time by turns was done.

[0060]And about each pellet catalyst after a durability test, the model gas of the SUTOIKI atmosphere shown in Table 1 is used, It enters on condition of the catalyst amount of 2 g, and gas mass flow 10 L/min, and is gas temperature. From 100 °C Temperature up was carried out to 500 °C, the purifying rate of HC, CO, and NO_x was measured, and purification temperature was searched for each 50%. Each result is shown in drawing 2.

[0061]

[Table 1]

C ₂ H ₄ (ppmC)	CO (ppm)	NO (ppm)	O ₂ (%)	CO ₂ (%)	H ₂ O (%)	N ₂
3000	4100	3300	0.5	14.4	3	残部

[0062]It turns out that the catalyst of Examples 1-4 excels drawing 2 in the purification activity after durability compared with the comparative examples 1-2, and since each composition ratio of a carrier ingredient is the same, it is clear that this reason's it is because the grain growth of the precious metals was controlled by forming an enveloping layer.

[0063]Especially Examples 1-2 have the purification activity higher than comparison of examples after durability, the quantity of the nuclide of a precious-metals support multiple oxide exceeds 30% of the weight of the whole, and it is clear that its it is also desirable that it is less than 90 % of the weight.

[0064](Example 5) 75 g of CeO₂-ZrO₂ solid solution powder (mole-ratio Ce:Zr=4:6)

manufactured by the coprecipitation method was impregnated with the specified quantity of the dinitrodiamine platinum solution of prescribed concentration, it evaporated to dryness, and Pt was supported. Holding amount of Pt It is 1.5g. In this way, Pt/CeO₂-ZrO₂ powder was prepared.

[0065]On the other hand, the above-mentioned Pt/CeO₂-ZrO₂ powder 75g was thrown in and agitated in oxyzirconium nitrate solution, and the suspension was added in the ammonia solution. It agitates in this state for 5 hours, vacuum drying is carried out by a rotating evaporator after that, and it is a pan. It calcinated at 500 ** for 2 hours. Pt/CeO₂-ZrO₂ was made into the nuclide by this and the powder in which 75g of enveloping layers which become the nuclide from ZrO₂ were formed in total was obtained. And this powder 75g was impregnated with the specified quantity of the nitric acid rhodium solution of prescribed concentration, it evaporated to dryness, and Rh was supported. Holding amount of Rh It is 0.3g.

[0066]The obtained catalyst powder was slurred, the wet coat was carried out to the honeycomb substrate with a capacity of 35 cc with the conventional method, the coated layer was formed, and it was considered as the monolithic catalyst. 6g of coated layers were formed.

[0067](Comparative example 3) The ZrO₂ powder 75g prepared by calcinating the precipitate obtained by mixing an ammonia solution in oxyzirconium nitrate solution was impregnated with the specified quantity of the nitric acid rhodium solution of prescribed concentration, it evaporated to dryness to it, Rh was supported to it, and Rh/ZrO₂ powder was prepared to it.

[0068]And the Pt/CeO₂-ZrO₂ powder prepared in Example 5 and Rh/ZrO₂ powder were mixed to 1:1 by the weight ratio, and it was considered as catalyst powder, and was

considered as the monolithic catalyst like Example 5.

[0069]<An examination and evaluation> An endurance test device is filled up with the acquired monolithic catalyst, respectively, The durability test which heats the oxidizing atmosphere which contains O_2 5% further under N_2 gas atmosphere containing 10% of H_2O , and the reducing atmosphere which contains CO 2% at 1000 ** for 5 hours under the atmosphere repeated for 1 minute at a time by turns was done.

[0070]And about each monolithic catalyst after a durability test, the model gas of the SUTOIKI atmosphere shown in Table 1 is used, It enters on condition of gas mass flow 20 L/min, and is gas temperature. From 100 ** Temperature up was carried out to 500 **, the purifying rate of HC, CO, and NO_x was measured, and purification temperature was searched for each 50%. Each result is shown in drawing 3.

[0071]It turns out that the catalyst of Example 5 excels drawing 3 in the purification activity after durability compared with the comparative example 3, and since each composition ratio of a carrier ingredient is the same, it is clear by forming an enveloping layer that this reason's it is because the grain growth of Pt was controlled.

[0072]

[Effect of the Invention]According to the catalyst for emission gas purification of this invention, movement of the precious-metals particles currently supported by the nuclide can be controlled, and the purification activity fall after durability can be controlled.

[Translation done.]

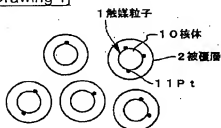
* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

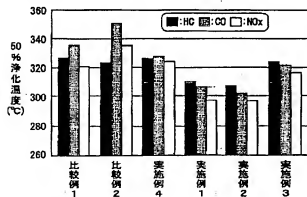
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

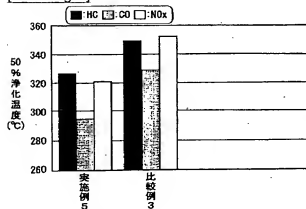
[Drawing 1]



[Drawing 2]



[Drawing 3]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-117393

(P2003-117393A)

(43) 公開日 平成15年4月22日 (2003.4.22)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード (参考)
B 0 1 J 23/63		F 0 1 N 3/10	A 3 G 0 9 1
B 0 1 D 53/94		B 0 1 J 23/56	3 0 1 A 4 D 0 4 8
B 0 1 J 23/56	Z A B		Z A B 4 G 0 6 9
F 0 1 N 3/10		B 0 1 D 53/36	1 0 4 A

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2001-311576(P2001-311576)

(22) 出願日 平成13年10月9日 (2001.10.9)

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 金沢 孝明

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(74) 代理人 100081776

弁理士 大川 宏

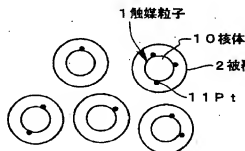
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排ガス浄化用触媒

(57) 【要約】

【課題】 担持されている貴金属粒子の移動を抑制することで粒成長を抑制し、かつ耐久後の浄化活性の低下を抑制する。

【解決手段】 多孔質酸化物よりなる核体10に少なくともPtを担持した触媒粒子1と、触媒粒子1の表面に形成され、Al、Zr及びCeから選ばれる少なくとも一種の酸化物又は複合酸化物からなる被覆層2と、から構成した。核体10に担持されたPtは、少なくともその表面の一部が被覆層2で覆われているため、高温時においてもPt粒子が移動するのが抑制され、Pt粒子どうしが凝集して粒成長するのが抑制される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 多孔質酸化物よりなる核体に少なくともPtを担持した触媒粒子と、該触媒粒子の表面に形成されAl、Zr及びCeから選ばれる少なくとも一種の酸化物又は複合酸化物からなる被覆層と、からなることを特徴とする排ガス浄化用触媒。

【請求項2】 前記核体は $Al_2O_3 - CeO_2 - ZrO_2$ 複合酸化物粒子よりなる請求項1に記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項3】 前記核体はさらに PrO_3 を含む請求項2に記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項4】 前記核体は $CeO_2 - ZrO_2$ 複合酸化物粒子よりなり、かつ前記被覆層はRhを担持した ZrO_2 からなる請求項1に記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項5】 前記核体は全体の40～80重量%を占めている請求項1に記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項6】 前記被覆層はゾルゲル法又は共沈法にて形成されている請求項1に記載の排ガス浄化用触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、自動車のエンジンなどからの排ガスを浄化する排ガス浄化用触媒に関し、詳しくは耐久性に優れた排ガス浄化用触媒に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、自動車の排ガス浄化用触媒として、CO及びHCの酸化と NO_x の還元を同時に行って排ガスを浄化する三元触媒が用いられている。このような三元触媒としては、コーディエライトなどからなる耐熱性基材にγ-アルミナからなるコート層を形成し、そのコート層に白金(Pt)、ロジウム(Rh)などの貴金属を担持させたものが広く知られている。

【0003】ところで近年、排ガス浄化用触媒の設置場所がエンジンに近いマニホールド直下とされる傾向があり、また高速走行時には排ガス温度が高くなることから、排ガス浄化用触媒は高温に晒される場合が多くなっている。ところが従来の排ガス浄化用触媒では、高温の排ガスによりγ-アルミナの熱劣化が進行し、これに伴う貴金属の粒成長によって触媒活性点が減少するため触媒性能が劣化するという不具合があった。

【0004】そこで、例えば特開平4-122441号公報には、予め熱処理されたアルミナを用いて貴金属を担持させる排ガス浄化用触媒の製造方法が開示されている。この製造方法によれば、アルミナは既に熱処理されているため、得られた排ガス浄化用触媒は高温の排ガスに晒されても熱劣化がほとんど進行せず、貴金属の粒成長を防止することができる。

【0005】また近年では、二酸化炭素の排出量を抑制するために、酸素過剰の混合気を供給するリーンバーンエンジンが主流になっている。しかしながら上記公報に開示された製造方法で製造されたような排ガス浄化用触媒では、酸素過剰のリーン雰囲気下で800℃以上の高温

が作用した場合に貴金属の粒成長が著しく、触媒性能が低下するという不具合があった。

【0006】例えばアルミナ表面に担持されたPtは、高温で酸素が共存する雰囲気においては PtO_2 となり、気相移動により拡散・凝集が促進される。そのため酸素過剰のリーン雰囲気又はストイキ雰囲気では、高温に晒されるとPtに粒成長が生じ表面積の低下により触媒性能が大きく低下する。

【0007】そこで本願出願人は、特開平8-38897号公報にみられるように、貴金属を担持した担体を非酸化性雰囲気中にて800℃以上で熱処理する製造方法を提案している。この製造方法によれば、多孔質担体が焼結して細孔が収縮するため、担持されている貴金属は多孔質担体で緊密に取り囲まれる。したがってリーン雰囲気下で高温が作用しても貴金属の移動が多孔質担体によって規制されているため、貴金属の粒成長を抑制することができる。

【0008】ところで、運転条件などによって排ガス中の酸素濃度が大きく変動するため、三元触媒においては酸化と還元の浄化活性が不安定となる場合がある。そこでコート層にセリア(CeO_2)を添加することが行われている。セリアは酸化雰囲気下で酸素を貯蔵し、還元雰囲気下で酸素を放出する酸素ストレージ能(以下OSCという)をもち、これにより排ガス中の酸素濃度が変動しても安定した浄化活性が得られる。

【0009】また、触媒金属とセリアを含む三元触媒は、800℃以上の高温下で使用されると、セリアの結晶成長により、OSCが低下しやすいとされている。そこでセリアの結晶成長を抑制して高いOSCを維持するため、セリアにジルコニア(ZrO_2)を添加する手段も開発されている(特開昭63-116741号公報、特開平3-131343号公報)。また特開昭63-116741号公報には、セリアとジルコニアとを少なくとも一部で複合酸化物又は固溶体とすることが開示されている。このようにジルコニアを添加することで耐熱性が向上し、耐久後のOSCが向上する。

【0010】また特開平8-215569号公報には、金属アルコキシドから調製されたCe-Zr複合酸化物を用いる技術が開示されている。金属アルコキシドからゾルゲル法により調製されたCe-Zr複合酸化物は、硝酸塩から調製されたCe-Zr複合酸化物に比べ、CeとZrが原子又は分子レベルで複合化されて固溶体となるため、耐熱性が向上し初期から耐久後まで高いOSCが確保される。

【0011】さらに特開平10-202102号公報には、 $Al-Ce-Zr$ 複合酸化物を担体とした排ガス浄化用触媒が開示されている。この排ガス浄化用触媒によれば、 Al_2O_3 内にCeとZrが高分散に配置されているため、 CeO_2 のOSCを効率良く引き出すことができる。また、CeとZrが Al_2O_3 に固溶しているので Al_2O_3 の耐熱性が向上し、複合酸化物全体の耐熱性が向上する。

3

【0012】そして特開平10-202102号公報に開示された排ガス浄化用触媒では、AlとCe及びZrが原子又は分子レベルで均一に混合されて小さな一次粒子を構成し、各粒子がほとんど全体で複合酸化物又は固溶体となっている。このため、この排ガス浄化用触媒は、使用初期から高温での耐久後まで、安定したOSCを維持する。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】ところが、近年のエンジン性能の向上と高速走行の増加に伴い、排ガス温度が着しく上昇し、使用時の排ガス浄化用触媒の温度も従来に比べてさらに上昇している。そのため特開平8-338897号公報に記載の製造方法で製造された排ガス浄化用触媒であっても、酸素過剰のリーン雰囲気下で800℃を超える高温が長時間作用すると貴金属に粒成長が生じることが明らかとなった。これは、細孔外に担持されている貴金属粒子が物理的及び化学的に担体に固定されておらず、自由に移動できることが原因であると考えられる。

【0014】またCe₂O₃を含む複合酸化物担体に貴金属を担持した触媒においても、貴金属どうしの粒成長に伴ってOSCが低下し、浄化活性が低下するという問題がある。

【0015】本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、担持されている貴金属粒子の移動を抑制することで粒成長を抑制し、かつ耐久後の浄化活性の低下を抑制することを目的とする。

【0016】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決する本発明の排ガス浄化用触媒の特徴は、多孔質酸化物よりなる核体に少なくともPtを担持した触媒粒子と、触媒粒子の表面に形成されAl、Zr及びCeから選ばれる少なくとも一種の酸化物又は複合酸化物からなる被覆層と、からなることにある。

【0017】核体はAl₂O₃-Ce₂O₃-Zr₂O₃複合酸化物粒子よりなることが好ましく、さらにPr₂O₃を含むことがさらに望ましい。

【0018】また核体はCe₂O₃-Zr₂O₃複合酸化物粒子よりなり、かつ被覆層はrhを担持したZr₂O₃からなる触媒とすることも好ましい。

【0019】さらに核体は全体の40〜80重量%を占めていることが望ましく、被覆層はゾルゲル法又は共沈法にて形成するのが望ましい。

【0020】

【発明の実施の形態】本発明の排ガス浄化用触媒では、多孔質酸化物よりなる核体に少なくともPtを担持した触媒粒子の表面に、Al、Zr及びCeから選ばれる少なくとも一種の酸化物又は複合酸化物からなる被覆層が形成されている。すなわち核体に担持されている少なくともPtは、少なくともその表面の一部が被覆層で覆われているか、あるいはPt粒子の周囲に被覆層の壁が形成されている。そのため高温時においてもPt粒子が移動するのが抑

4

制され、Pt粒子どうしが凝集して粒成長するのが抑制されている。したがって酸素過剰のリーン雰囲気下で800℃を超える高温が長時間作用しても、Ptは高分散状態を維持し活性点が多く存在するため、本発明の排ガス浄化用触媒の浄化活性低下が抑制される。

【0021】多孔質酸化物よりなる核体としては、Al₂O₃、Zr₂O₃、Ce₂O₃、TiO₂、SiO₂など種々の多孔質酸化物を用いることができるが、Ce₂O₃-Zr₂O₃複合酸化物粒子からなる核体、又はAl₂O₃-Ce₂O₃-Zr₂O₃複合酸化物粒子よりなる核体とすることが望ましい。Ce₂O₃-Zr₂O₃複合酸化物粒子からなる核体とすることによりCe₂O₃の耐熱性が向上し、Ptの粒成長抑制効果と相まって耐久後も高いOSCが発現される。また高いOSCを得るためにはPtをCe₂O₃と近接して担持することが望ましいが、このような複合酸化物粒子を核体とすることでそれが達成される。

【0022】このCe₂O₃-Zr₂O₃複合酸化物は、固溶体であることが特に望ましい。この固溶体は、原子比で0.3≤Zr/(Ce+Zr)≤0.8の範囲が好ましく、0.4≤Zr/(Ce+Zr)≤0.6の範囲が特に好ましい。Zrの含有率が30モル%以下になると、固溶体の結晶中でZrの骨格を形成する作用が弱まり、酸素の脱離により蛍石構造の立方晶を維持することが困難となるため、酸素が脱離できなくなりOSCが低下する。

【0023】またAl₂O₃-Ce₂O₃-Zr₂O₃複合酸化物では、Al₂O₃内にCeとZrが高分散に配置されているため、Ce₂O₃のOSCを効率良く引き出すことができる。そしてCeとZrがAl₂O₃に固溶しているためAl₂O₃の耐熱性が向上し、複合酸化物自体の耐熱性が向上する。したがって、Ptの粒成長抑制効果と相まって耐久後も高いOSCが発現される。

【0024】そしてAl₂O₃-Ce₂O₃-Zr₂O₃複合酸化物では、AlとCe及びZrが原子又は分子レベルで均一に混合されて小さな一次粒子を構成し、各粒子がほとんど全体で複合酸化物又は固溶体となっている。このため、本発明の排ガス浄化用触媒は、使用初期から高温での耐久後まで、安定したOSCを維持する。

【0025】多孔質酸化物粒子よりなる核体は、さらにPr₂O₃を含んだAl₂O₃-Ce₂O₃-Zr₂O₃-Pr₂O₃複合酸化物粒子から構成することが望ましい。これにより耐熱性が一層向上し、OSCの耐久性が一層向上する。このように耐熱性が向上する理由が不明であるが、固溶体中のCe原子どうしの間にCeと同じランタノイド元素であるPr原子が存在し、これによって高温時のCe原子どうしの凝集が抑制されるためであると推定されている。

【0026】Al₂O₃-Ce₂O₃-Zr₂O₃-Pr₂O₃複合酸化物は、少なくともCe₂O₃-Zr₂O₃固溶体を含んでいることが望ましい。Ce₂O₃-Zr₂O₃固溶体を含むことにより、複合酸化物の相分離が生じにくくなるため高温の酸化雰囲気における耐久性が一層向上する。このCe₂O₃-Zr₂O₃固溶体は、原子比で0.3≤Zr/(Ce+Zr)≤0.8の範囲が好ましく、0.

10

20

30

40

50

5

$4 \leq Zr / (Ce + Zr) \leq 0.60$ の範囲が特に好ましい。Zr の含有率が30モル%以下になると、固溶体の結晶中でZrの骨格を形成する作用が弱まり、酸素の脱離により炭素構造の立方晶を維持することが困難となるため、酸素が脱離できなくなりOSCが低下する。

【0027】 $Al_1O_3 - CeO_3 - ZrO_3 - PrO_3$ 複合酸化物の金属組成は、原子比で $Ce/Zr = 3/1 \sim 1/3$ 、 $Al/(Ce + Zr) = 2 \sim 10$ 、 $Ce/Pr = 3/1 \sim 20/1$ の範囲にあることが望ましい。

【0028】酸素の吸蔵・放出能はCeの3価と4価の価数変化によるため、 Ce/Zr が $3/1$ より小さいとCeの絶対量が不足することによりOSCの絶対量が不足し、劣化も生じやすい。また Ce/Zr が $3/1$ より大きくなると、ZrによるCeの安定化作用が不足して耐久後のOSCの低下を抑制する効果が得られない。

【0029】 $Al/(Ce + Zr)$ が2より小さいと、Alの絶対量が不足するため耐久後の比表面積の確保が困難となり、担持された少量ともPtの粒成長による活性の低下が大きくなる。また $Al/(Ce + Zr)$ が10を超えると、Ceの絶対量が不足するためOSCの絶対量が不足し活性が低下する。

【0030】そして Ce/Pr が3より小さいとCeの絶対量が不足するためOSCの絶対量が不足し、20より大きくなるとPrの絶対量が不足するため耐久性が低下してしまう。

【0031】 $Al_1O_3 - CeO_3 - ZrO_3 - PrO_3$ 複合酸化物は、微細な一次粒子が凝集した二次粒子から構成されていることが望ましい。一次粒子の粒径は微細であればあるほど好ましいが、一次粒子径が100Å以下、かつBET比表面積が $30m^2/g$ 以上であることが好ましい。一次粒子径が100Åを超え、かつBET比表面積が $30m^2/g$ 未満であると、高温時における複合酸化物粒子どうしの粒成長が著しくなるとOSCの絶対量が低下する。そのため、酸素過剰のリン酸雰囲気曝露の時間が長くなり触媒金属の粒成長などによって活性の低下が生じるので好ましくない。

【0032】 $Al_1O_3 - CeO_3 - ZrO_3 - PrO_3$ 複合酸化物は、予め500°C以上で熱処理することも好ましい。これにより耐久後のOSCの低下を一層抑制することができる。熱処理の温度の下限を500°Cと定めたのは、500°C未満では、耐久後の結晶成長によるOSCの低下を抑制する効果が少なく、例えば400°C程度であれば熱処理に長時間を要するからである。一方、熱処理の温度の上限は1200°Cであることが好ましい。1200°Cを超えると粒成長が著しく、OSCの絶対量が低下してしまう。

【0033】 $Al_1O_3 - CeO_3 - ZrO_3 - PrO_3$ 複合酸化物には、さらにLa、Ba、Feなどの金属を添加又は複合化若しくは固溶化することもできる。これらの金属は、単独酸化物として $Al_1O_3 - CeO_3 - ZrO_3 - PrO_3$ 複合酸化物に添加混合してもよいし、溶液として $Al_1O_3 - CeO_3 - ZrO_3 - PrO_3$

6

複合酸化物の調製時に添加して複合酸化物の一分成分とすることもできる。

【0034】 $Al_1O_3 - CeO_3 - ZrO_3 - PrO_3$ 複合酸化物は、アルコキシド法あるいは共沈法によって調製することが望ましい。アルコキシド法あるいは共沈法で調製することにより、均一で微細な一次粒子からなる複合酸化物を調製することができ、かつ $CeO_3 - ZrO_3$ 固溶体を含む複合酸化物を容易に調製することができる。

【0035】アルコキシド法では、例えば $Al_1O_3 - CeO_3 - ZrO_3$ の全ての金属アルコキシドを混合し、加水分解後焼成することにより $Al_1O_3 - CeO_3 - ZrO_3 - PrO_3$ 複合酸化物を調製することができる。また $Al_1O_3 - CeO_3 - ZrO_3$ の全部を金属アルコキシドとして用いずとも、その少なくとも一種を金属アルコキシドとして用いれば、残りの金属は硝酸塩やアセチルアセテート塩などの溶液として用いることもできる。

【0036】この金属アルコキシドとしては、メトキシド、エトキシド、ブトキシド等いづれでもよいが、溶媒であるアルコールに対する溶解度が高いものが好ましい。なお、溶媒であるアルコールに関しても任意のものを使用できる。

【0037】また共沈法では、例えば $Al_1O_3 - CeO_3 - ZrO_3$ の全ての金属の硝酸塩など水溶性の塩を混合し、アンモニア水などで水酸化物として共沈させ、それを焼成することにより $Al_1O_3 - CeO_3 - ZrO_3 - PrO_3$ 複合酸化物を調製することができる。また $Al_1O_3 - CeO_3 - ZrO_3$ の全部を水溶性の塩として用いずとも、その少なくとも一種を水溶性の塩として用いれば、残りの金属を金属粉末あるいは酸化物粉末などの固体として用いることもできる。

【0038】上記核体に担持される貴金属は、少なくともPtを含めばよく、Rh、Pd、Irなどの貴金属をPtと共に担持することもできる。この核体に少なくともPtを担持することによりOSCの速度が向上し活性がさらに向上する。PtとRhを共に担持するのが特に好ましい。このようにすれば、PtとRhの一部固溶によってPtの粒成長をさらに抑制することができる。また上記核体に担持される貴金属の担持量は特に制限されず、従来の触媒と同様に0.1~20重量%の範囲とすることが好ましい。

【0039】少なくともPtを核体に担持するには、吸着担持法、蒸発共沈法など従来用いられている担持法を用いることができる。

【0040】被覆層は、 $Al_1O_3 - CeO_3 - ZrO_3$ から選ばれる少なくとも一種の酸化物又は複合酸化物から構成される。 $Al_1O_3 - CeO_3 - ZrO_3$ 及び CeO_3 から選ばれる一種の単独酸化物から被覆層を構成してもよいが、前述した理由と同様に $CeO_3 - ZrO_3$ 複合酸化物あるいは $Al_1O_3 - CeO_3 - ZrO_3$ 複合酸化物から形成することが望ましい。また同様の理由により、 $Al_1O_3 - CeO_3 - ZrO_3$ 複合酸化物には PrO_3 をさらに含むことがより望ましい。

【0041】被覆層には、貴金属を担持することもでき

50

る。例えば被覆層を ZrO_2 から形成した場合に、被覆層にRhを担持することが望ましい。これにより三元活性がさらに向上する。またRhは ZrO_2 に固溶しないので、活性の低下もない。この場合Rhの担持量は、0.1~10重量%程度とするのが好ましい。

【0042】本発明の排ガス浄化用触媒では、核体が全体の40~80重量%を占め、被覆層は全体の20~60重量%とすることが望ましい。核体が全体の40重量%以下であると被覆層が厚くなりすぎて核体に担持されているPtの活性が低下すると考えられ、また核体が全体の80重量%を超えると被覆層が薄くなって核体に担持されているPtが動きやすく粒成長すると考えられ、耐久後の浄化活性が低下してしまう。

【0043】被覆層を形成するには、ゾルゲル法又は沈殿法で行うのが望ましい。これにより均一な被覆層を形成することができる。核体に担持されているPtの粒成長をよく抑制することができる。

【0044】上記した本発明の排ガス浄化用触媒は、酸化触媒、三元触媒などとして自動車の排ガス浄化に用いることができる。その形状は、ペレット状あるいはハニカム状など従来と同様とすることができ、ハニカム状のものもノリス触媒とする場合は、耐熱性セラミックスあるいは金属材料などから形成されたハニカム基材に、少なくともPtを担持した核体と被覆層とよりなる粒子の集合体である粉末からコート層を形成すればよい。

【0045】

【実施例】以下、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明する。

【0046】〈実施例1〉まず、水に所定量のオキシ硝酸ジルコニウムと所定量の硝酸プラセオジウムを溶解し、攪拌しながら80℃に加熱した。そこへ所定量のアルミニウムイソプロポキシドを添加し、さらに所定量の硝酸を加えて攪拌を続け、予めエチレングリコール中に硝酸セリウムを溶解しておいた溶液の所定量を添加し、80℃で48時間攪拌を続けた。

【0047】得られたゾルをロータリーエバポレータで乾燥し、さらに真空中110℃で100時間真空乾燥させた後、500℃で2時間焼成して $Al_2O_3-CeO_2-ZrO_2-PrO_3$ 複合酸化触媒粉末を形成した。

【0048】この $Al_2O_3-CeO_2-ZrO_2-PrO_3$ 複合酸化触媒粉末のAl、Ce、Zr及びPrの組成比は、原子比でAl:Ce:Zr:Pr=4:1:1:1:0.1であり、その平均粒径は3 μ mである。

【0049】この複合酸化触媒粉末100gに所定濃度のジニトロアミン白金水溶液の所定量を含ませ、蒸発乾燥してPtを担持した。Ptの担持量は1.5gである。また所定濃度の硝酸ロジウム水溶液を用い、同様にしてRhを担持した。Rhの担持量は0.3gである。こうして貴金属担持複合酸化触媒粉末を調製した。

【0050】次に、85℃環流下の蒸留水1リットル中

に、ジルコニア前駆体としてのオキシ硝酸ジルコニウム34gを入れて攪拌し、そこへ上記の貴金属担持複合酸化触媒粉末100gを投入した。続けてアルミナ前駆体としてのアルミニウムトリイソプロポキシド240gを投入し、さらに硝酸7ccを入れた後、セリア前駆体としての硝酸セリウム55gをエチレングリコール120ccに溶解した溶液を混合した。

【0051】この状態で5時間攪拌し、その後ロータリーエバポレータで真空乾燥し、さらに500℃で2時間焼成した。これにより貴金属担持複合酸化触媒粒子を核体とし、その核体に $Al_2O_3-CeO_2-ZrO_2$ 複合酸化触媒からなる被覆層が合計で100g形成された触媒粉末が得られた。

【0052】この触媒粉末は、模式的な断面図を図1に示すように、 $Al_2O_3-CeO_2-ZrO_2-PrO_3$ 複合酸化触媒粒子よりなる核体10CにPt11が担持されてなる触媒粒子1と、触媒粒子1の表面を被覆し $Al_2O_3-CeO_2-ZrO_2$ 複合酸化触媒からなる被覆層2とから構成されている。

【0053】こうして得られた触媒粉末を定法で成形した後、0.5~1.5mmに粉碎してペレット触媒をそれぞれ調製した。

【0054】〈実施例2〉実施例1で調製された貴金属担持複合酸化触媒粉末を140g用い、被覆層を合計で60g形成したこと以外は実施例1と同様にして触媒粉末を調製し、同様にペレット触媒とした。

【0055】〈実施例3〉実施例1で調製された貴金属担持複合酸化触媒粉末を180g用い、被覆層を合計で20g形成したこと以外は実施例1と同様にして触媒粉末を調製し、同様にペレット触媒とした。

【0056】〈実施例4〉実施例1で調製された貴金属担持複合酸化触媒粉末を60g用い、被覆層を合計で140g形成したこと以外は実施例1と同様にして触媒粉末を調製し、同様にペレット触媒とした。

【0057】〈比較例1〉実施例1で調製された複合酸化触媒粉末200gに対して、Pt1.5gとRh0.3gを担持したこと以外は実施例1と同様にして貴金属担持複合酸化触媒粉末を調製した。そしてこの貴金属担持複合酸化触媒粉末を触媒粉末とし、この触媒粉末を用いて実施例1と同様にペレット触媒を調製した。

【0058】〈比較例2〉実施例1で調製された貴金属担持複合酸化触媒粉末100gと、実施例1で調製された複合酸化触媒粉末100gを混合して触媒粉末とし、この触媒粉末を用いて実施例1と同様にペレット触媒を調製した。

【0059】〈試験・評価〉得られたペレット触媒を耐久試験装置にそれぞれ充填し、10%の H_2O を含む N_2 ガス雰囲気下にて、さらに O_2 を5%含む酸化雰囲気と CO を2%含む還元雰囲気とを交互に1分間ずつ繰り返す雰囲気下にて1100℃で5時間加熱する5時間試験を行った。

【0060】そして耐久試験後のそれぞれのペレット触

媒について、表1に示すストイキ雰囲気モデルガスを用い、触媒量2g、ガス流量10L/minの条件で入りガス温度を100℃から500℃に昇温させてHC、CO及びNO_xの浄化率を測定し、それぞれの50%浄化温度を求めた。それぞれの結果を図2に示す。

【0061】

【表1】

C ₂ H ₆ (ppmC)	CO (ppm)	NO (ppm)	O ₂ (%)	CO ₂ (%)	H ₂ O (%)	N ₂ 残部
3000	4100	3300	0.5	14.4	3	

【0062】図2より、実施例1～4の触媒は比較例1～2に比べて耐久後の浄化活性に優れていることがわかり、担体成分の組成比はいずれも同一であるので、この理由は被覆層を形成することによって貴金属の粒成長が抑制されたためであることが明らかである。

【0063】また実施例どうしの比較より、実施例1～2が特に耐久後の浄化活性が高く、貴金属担持複合酸化物の核体の量は、全体の30重量%を超え90重量%未満であることが望ましいことも明らかである。

【0064】(実施例5)共沈法により製造されたCeO₂-ZrO₂固溶体粉末(モル比Ce:Zr=4:6)75gに所定濃度のジニトロアンミン白金水溶液の所定量を含ませ、蒸発乾固してPtを担持した。Ptの担持量は1.5gである。こうしてPt/CeO₂-ZrO₂粉末を調製した。

【0065】一方、オキシ硝酸ジルコニウム水溶液に上記のPt/CeO₂-ZrO₂粉末75gを投入して攪拌し、その懸濁液をアンモニア水中に添加した。この状態で5時間攪拌し、その後ロータリーエバポレーターで真空乾燥し、さらに500℃で2時間焼成した。これによりPt/CeO₂-ZrO₂を核体とし、その核体にZrO₂からなる被覆層が合計で75g形成された粉末が得られた。そしてこの粉末75gに所定濃度の硝酸ロジウム水溶液の所定量を含ませ、蒸発乾固してRhを担持した。Rhの担持量は0.3gである。

【0066】得られた触媒粉末をスラリー化し、容積35ccのハニカム基材に常法にてウェットコートしてコート層を形成し、モノリス触媒とした。コート層は6g形成された。

【0067】(比較例3)オキシ硝酸ジルコニウム水溶液*40

*液にアンモニア水を混合し、得られた沈殿を焼成することで調製されたZrO₂粉末75gに、所定濃度の硝酸ロジウム水溶液の所定量を含ませ、蒸発乾固してRhを担持してRh/ZrO₂粉末を調製した。

【0068】そして実施例5で調製されたPt/CeO₂-ZrO₂粉末と、Rh/ZrO₂粉末とを重量比で1:1に混粉して触媒粉末とし、実施例5と同様にモノリス触媒とした。

【0069】<試験・評価>得られたモノリス触媒を耐久試験装置にそれぞれ充填し、10%のH₂Oを含むH₂ガス雰囲気下にて、さらにO₂を5%含む酸化雰囲気とCOを2%含む還元雰囲気を交互に1分間ずつ繰り返す雰囲気下にて1000℃で5時間加熱する耐久試験を行った。

【0070】そして耐久試験後のそれぞれのモノリス触媒について、表1に示したストイキ雰囲気モデルガスを用い、ガス流量20L/minの条件で入りガス温度を100℃から500℃に昇温させてHC、CO及びNO_xの浄化率を測定し、それぞれの50%浄化温度を求めた。それぞれの結果を図3に示す。

【0071】図3より実施例5の触媒は比較例3に比べて耐久後の浄化活性に優れていることがわかり、担体成分の組成比はいずれも同一であるので、この理由は被覆層を形成することによって、Ptの粒成長が抑制されたためであることが明らかである。

【0072】

【発明の効果】本発明の排ガス浄化用触媒によれば、核体に担持されている貴金属粒子の移動を抑制することができ、耐久後の浄化活性低下が抑制できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例で調製された触媒粉末の模式的断面図である。

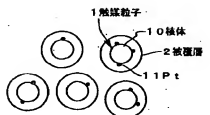
【図2】実施例及び比較例の触媒の耐久後の50%浄化温度を示すグラフである。

【図3】実施例及び比較例の触媒の耐久後の50%浄化温度を示すグラフである。

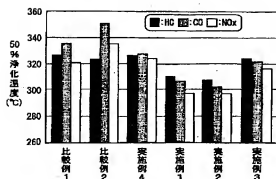
【符号の説明】

1:触媒粒子 2:被覆層 10:核体 11:Pt

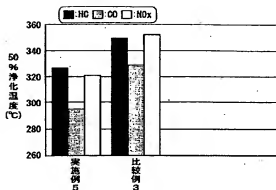
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

F ターム(参考) 3C091 AA02 AB01 AB03 BA07 BA08
 BA14 BA15 BA39 GB01W
 GB04W GB05W GB10W
 4D048 AA06 AA13 AA18 AB01 AB02
 BA03X BA08X BA18X BA19X
 BA30X BA33X BA41X BB01
 BC07
 4G069 AA03 AA08 AA11 BA01A
 BA01B BA05A BA05B BB04A
 BB04B BB06A BB06B BC43A
 BC43B BC44A BC44B BC71A
 BC71B BC75A BC75B CA03
 CA07 CA08 CA09 DA06 EA02Y
 EE01 EE06 FA02 FB09 FB14